



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C09D 183/04</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/35939</p> <p>(43) 国際公開日 1997年10月2日 (02.10.97)</p>						
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/00943</p> <p>(22) 国際出願日 1997年3月21日 (21.03.97)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平8/94784</td> <td>1996年3月25日 (25.03.96)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平8/299684</td> <td>1996年10月24日 (24.10.96)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 触媒化成工業株式会社 (CATALYSTS & CHEMICALS INDUSTRIES CO., LTD.)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区大手町二丁目6番2号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者: および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 江上美紀(EGAMI, Miki)[JP/JP] 中島 昭(NAKASHIMA, Akira)[JP/JP] 小松通郎(KOMATSU, Michio)[JP/JP] 〒808 福岡県北九州市若松区北渡町13番2号 触媒化成工業株式会社 若松工場内 Fukuoka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 井理士 鈴木俊一郎(SUZUKI, Shunichiro) 〒141 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6F 鈴木国際特許事務所 Tokyo, (JP)</p>		特願平8/94784	1996年3月25日 (25.03.96)	JP	特願平8/299684	1996年10月24日 (24.10.96)	JP	<p>(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, ES, FR, GB, IT, NL, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平8/94784	1996年3月25日 (25.03.96)	JP						
特願平8/299684	1996年10月24日 (24.10.96)	JP						
<p>(54)Title: COATING FLUID FOR LOW-PERMITTIVITY SILICA COATING AND SUBSTRATE PROVIDED WITH LOW-PERMITTIVITY COATING</p> <p>(54)発明の名称 低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液および低誘電率被膜付基材</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A coating fluid for low-permittivity silica coating which can form an insulating film having a low relative permittivity of 3 or less and is excellent in the adhesion to a surface to be coated, mechanical strengths, chemical resistances such as alkali resistance, and a cracking resistance, and can remarkably level irregularities of the surface to be coated; and a substrate having a low-permittivity silica coating formed thereon. The coating fluid contains fine particles of silica, an alkoxysilane represented by the following general formula and/or a silane halide represented by the following general formula and/or a silane halide represented by the following general formula or a product of a reaction with a hydrolyzate thereof: $X_nSi(OR)_{4-n}$ or $X_nSiX'_{4-n}$ (wherein X represents H, F, 1-8 C alkyl, aryl, or vinyl; R represents H, 1-8 C alkyl, aryl, or vinyl; X' represents a halogen atom; and n is an integer of 0 to 3).</p>								

(57) 要約

比誘電率が3以下と小さく、被塗布面との密着性、機械的強度、耐アルカリ性などの耐薬品性に優れ、耐クラック性に優れた絶縁膜を形成でき、被塗布面の凹凸を高度に平坦化し得るような低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液および低誘電率シリカ系被膜が形成された基材を提供する。

低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、シリカ系微粒子、および下記一般式で示されるアルコキシシランおよび／または下記一般式で示されるハロゲン化シランまたはこれらの加水分解物との反応物を含有する。 $X_nSi(OR)_{4-n}$ 、

または $X_nSiX'_{4-n}$ 。(Xは、H、Fまたは炭素数1～8のアルキル基、アリール基またはビニル基を表し、Rは、Hまたは炭素数1～8のアルキル基、アリール基またはビニル基を表し、X'はハロゲン原子をあらわす。また、nは0～3の整数である。)

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BB	バルバドス	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BE	ベルギー	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BG	ブルガリア	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BY	白ロシア	GR	ギリシャ	MK	マケドニア	TD	チャド
BZ	ベリズ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TG	トーゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CC	中東アフリカ共和国	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CD	コンゴ	IT	イタリア	MW	マラウイ	TR	トルコ
CE	スイス	JP	日本	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	KE	ケニア	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CI	コートジボワール	KR	大韓民国	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KH	カンボジア	NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム
CO	コロンビア	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド	YU	ユーゴスラビア
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	RO	ルーマニア		

明 細 書

低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液および低誘電率被膜付基材

技 術 分 野

本発明は、比誘電率が小さく、しかも被塗布面との密着性、機械的強度、耐アルカリ性などの耐薬品性に優れ、同時に耐クラック性に優れた絶縁膜を形成でき、しかも被塗布面の凹凸を高度に平坦化し得るような低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液、およびこのような低誘電率シリカ系被膜が形成された基材に関する。

背 景 技 術

半導体装置の高集積化に伴い、多層配線を有する半導体装置では、半導体基板とアルミニウム配線層などの金属配線層との間、あるいは金属配線層間を絶縁するために、これらの間に層間絶縁膜が設けられている。

半導体基板上に金属配線層などを設けると、金属配線層などによって半導体基板上に凹凸が生じ、この凹凸面上にさらに金属配線層などを形成しようとしても、凹凸段差で断線が生じることがある。また、微細なパターンを形成するためのレジストの露光焦点深度の範囲より凹凸段差が大きいと微細なパターンが形成できない。このため、上記のような半導体基板と金属配線層の間、金属配線層間に形成する層間絶縁膜および各種素子によって生じた凹凸面を高度に平坦化することが必要である。

さらに、このような多層配線を有する構造では、 $0.3\mu\text{m}$ 以下の半導体装置においては、金属配線間隔が狭くなるため、静電誘導による金属配線のインピーダンスが増大し、応答速度の遅れ、消費電力の増大が懸念されている。

このため、半導体基板とアルミニウム配線層などの金属配線層との間、あるいは金属配線層間に設けられる層間絶縁膜の比誘電率をできるだけ小さくすることが必要である。

上記のような目的で用いられている層間絶縁膜は、一般にプラズマCVD法、スパッタリング法などの気相成長法または被膜形成用塗布液を用いて絶縁膜を形成する塗布法によって基板上に形成されている。

しかしながら、プラズマCVD法などの気相成長法では、得られる被膜の比誘電率がフッ素ドーピングシリカ膜の3.5が限界と言われており、3以下の被膜を形成することは難しい。また、フッ素添加ポリイミド樹脂やフッ素系樹脂からなる塗布液を用いて形成される被膜は、比誘電率が2前後となるが、被塗布面との密着性が悪く、また、微細加工に用いるレジスト材料との密着性も悪く、耐薬品性、耐酸素プラズマ性に劣るなどの欠点もある。

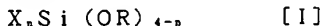
従来から用いられているアルコキシシランの部分加水分解物からなるシリカ系被膜形成用塗布液では、比誘電率2.5の被膜が得られるが、被塗布面との密着性が悪いという欠点がある。

本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決しようとするものであって、比誘電率が3以下と小さく、しかも被塗布面との密着性、機械的強度、耐アルカリ性などの耐薬品性に優れ、同時に耐クラック性に優れた絶縁膜を形成でき、しかも被塗布面の凹凸を高度に平坦化し得るような低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液およびこのような低誘電率シリカ系被膜が形成された基材を提供することを目的としている。

発明の開示

本発明に係る低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、シリカ微粒子、および

下記一般式 [I] で示されるアルコキシシランおよび／または下記一般式 [II] で示されるハロゲン化シランまたはこれらの加水分解物との反応物を含有することを特徴としている。



(Xは、H、F、炭素数1～8のアルキル基、アリール基またはビニル基であり、Rは、H、炭素数1～8のアルキル基、アリール基またはビニル基であり、X'はハロゲン原子である。また、nは0～3の整数である。)

上記シリカ微粒子は、上記一般式 [I] で示されるアルコキシシランの1種または2種以上を加水分解、または加水分解後熟成して得られたものが好ましい。

さらに、本発明に係る低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、塗布液中のイオン濃度が1mmol／リットル未満であることを特徴としている。

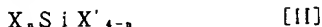
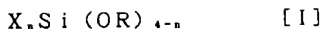
また、本発明に係るシリカ系被膜付基材は、上記塗布液を用いて形成された低誘電率のシリカ系被膜を有することを特徴としている。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液について具体的に説明する。

低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液

本発明に係る低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、シリカ微粒子と、下記一般式 [I] で示されるアルコキシシランおよび／または下記一般式 [II] で示されるハロゲン化シランまたはこれらの加水分解物との反応物を含有することを特徴としている。



(Xは、H、F、炭素数1～8のアルキル基、アリール基またはビニル基であり、Rは、H、炭素数1～8のアルキル基、アリール基またはビニル基であり、X'はハロゲン原子である。また、nは0～3の整数である。)

上記式 $X_nSi(OR)_{4-n}$ で示されるアルコキシシランの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラオクチルシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリイソプロポキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジメトキシシラン、ジエトキシシラン、ジフルオロジメトキシシラン、ジフルオロジエトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリエトキシシランなどが挙げられる。

上記式 $X_nSiX'_{4-n}$ で示されるハロゲン化シランの具体例としては、トリクロロシラン、トリブロモシラン、フルオロトリクロロシラン、メチルトリブロモシラン、エチルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシランなどが挙げられる。

このような低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、たとえば下記方法によって

調製することができる。

まず、シリカ微粒子は、前記一般式〔I〕で示される1種または2種以上のアルコキシシランを、水、有機溶媒および触媒の存在下に加水分解・重縮合させることにより得られるが、このようなシリカ微粒子の調製法としては、従来より公知の方法を採用することができる。

有機溶媒としては、アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類などが挙げられ、より具体的には、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピレングリコールモノプロピルエーテルなどのグリコールエーテル類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコールなどのグリコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどのエステル類が用いられる。

触媒としては、アンモニア、アミン、アルカリ金属化合物、第4級アンモニウム化合物、アミン系カップリング剤などの塩基性化合物が用いられる。

シリカ微粒子の調製法をさらに詳細に説明すると、例えば、水-アルコール混合溶媒を攪拌しながら、得られた混合溶媒にアルコキシシランとアンモニア水などの塩基性化合物触媒とを添加し、反応させる。

この際、水はアルコキシシランを構成するSi-O-R基1モル当たり0.5～50モル、好ましくは1～25モルとなるような量で用いられ、アンモニアは、例えば0.01～1モル/SiO₂モル、好ましくは0.05～0.8モル/SiO₂モルとなるような量で配合される。

反応は、溶媒の沸点以下の温度で行われ、好ましくは沸点より5～10℃低い温度で行われる。このような条件で加水分解すると、アルコキシシランの重縮合が三次元的に進行し、シリカ微粒子が生成し、成長する。さらに、このあ

と同一温度またはより高い温度で熟成することもできる。上記の反応温度および／または熟成温度は、高い方がアルコキシシランの重縮合がより一層促進され、シリカ微粒子内部が緻密となる。本発明においては、上記の反応温度および／または熟成温度を180℃以上、好ましくは200℃以上とし、オートクレーブなどの耐圧容器を用いて反応および／または熟成を行うと、シリカ微粒子がより一層緻密となり、粒子自体の吸湿性が低下すると同時に粒子表面の残留官能基も少なくなることから、得られる被膜は比誘電率の経時変化のない、耐熱性に優れたものとなる。

また、例えば攪拌下の水-アルコール混合溶媒にエチレングリコールなどの高沸点の溶媒を添加して、アルコキシシランの加水分解を行い、シリカ微粒子を生成、成長させてもよい。このような高沸点の溶媒をアルコキシシランの加水分解時に添加しておく、アルコキシ基のエステル交換反応が起こり、高沸点溶媒がシリカ微粒子内部に取り込まれ、密度の低い多孔質のシリカ微粒子が得られる。

その他のシリカ微粒子としては、アルカリ金属珪酸塩等をイオン交換、加水分解などによって得られるシリカゾルなども用いられる。さらには、アルミノケイ酸塩からなるゼオライトからアルミニウムを除去したような多孔性ゼオライトからなる微粒子も用いることができる。

本発明で用いられるシリカ微粒子は、その粒径が約30～1000Å、好ましくは50～500Åの範囲内にいることが好ましい。この範囲の粒径の微粒子であれば、均一な粒径のものでも粒径の異なる微粒子の2種以上の混合物でも良い。この粒径が30Å未満では、得られる被膜の低誘電率化が困難となり、一方、1000Åを越えるとフォトリソグラフ工程での微細加工時に欠陥を生じやすい。

本発明で用いられる低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、上記のようにして得られたシリカ微粒子と、前記一般式〔I〕で示されるアルコキシシランまたは一般式〔II〕で示されるハロゲン化シランあるいはこれらの加水分解物の少なくとも一部とを反応させることによって得られる。この場合、前記アルコキシシランと前記ハロゲン化シランの混合物を用いることもできる。シリカ微粒子と反応させるアルコキシシランは、シリカ微粒子の調製に用いられたものと同一のものでよく、また異なってもよい。この反応においては、シリカ微粒子の成長あるいは新たなシリカ微粒子の生成は起こらず、シリカ微粒子の表面で、このシリカ微粒子とアルコキシシランまたはハロゲン化シランあるいはこれらの加水分解物との表面反応が起こり、その結果、優れた特性を有する低誘電率シリカ系被膜を提供しうる塗布液が得られる。

シリカ微粒子はそのまま用いてもよいが、両者を反応させるに先立ち、あらかじめ限外濾過などの手段によりシリカ微粒子の分散媒の水-有機溶媒を有機溶媒のみに溶媒置換させておくことが好ましい。

ここで用いられる有機溶媒としては、前記のアルコキシシランの加水分解のときに用いられるものが挙げられる。

上記塗布液を調製する際のシリカ微粒子と反応させるアルコキシシランまたはハロゲン化シランは、予め加水分解させずに用いてもよいが、公知の方法に従って予め加水分解させて得られる加水分解物ポリマーとして用いることが好ましく、このようにすると、シリカ微粒子の凝集、ゲル化が起こり難くなり、安定した塗布液が得られる傾向がある。

このようにアルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解を行う際には、通常、水、有機溶媒、触媒が用いられる。有機溶媒は前述したものが挙げられる。触媒としては、前述したものに加え、酸触媒が挙げられる。具体的に

は、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸、酢酸、シュウ酸、トルエンスルホン酸などの有機酸または金属セッケンなど水溶液中で酸性を示す化合物が用いられる。特に酸触媒が好ましい。

水は、アルコキシシランを構成するSi-O-R基、またはハロゲン化シランを構成するSi-X'基1モル当たり、通常、0.1～5モル、好ましくは0.1～2モルの量で用いられる。触媒の添加量は、通常、アルコキシシランまたはハロゲン化シラン1モル当たり0.001～1モルの量で用いられる。

上記のような条件で加水分解して得られる加水分解物の数平均分子量は、100～50000、好ましくは500～10000（ポリスチレン換算分子量）であることが望ましい。

本発明で用いられる低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、上記のようにして得られたシリカ微粒子とアルコキシシランまたはハロゲン化シランあるいはこれらの加水分解物とを混合して反応させるが、両者の混合割合は、シリカ微粒子の少なくとも一部の表面が上記加水分解物と結合するのに十分な量の加水分解物があればよい。

本発明では、アルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解物の混合量は、それぞれをSiO₂に換算して、シリカ微粒子1重量部当たり0.01重量部以上、好ましくは0.02重量部以上であることが望ましい。

アルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解物の量が0.01重量部より少ないと、得られるシリカ系被膜はシリカ微粒子の粒界ポイドを多く含む多孔質となり、低誘電率化は期待できるが、被塗布面との密着性、機械的強度、耐アルカリ性などの耐薬品性に劣り、耐クラック性、被塗布面の平坦化性能も悪くなる傾向がある。また、これらのアルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解物は、被膜形成用のバインダーとしての機能も有するので、

塗布液中に未反応の加水分解物が存在していてもよい。しかしながら、これらの量が多くなると、得られる被膜はシリカ微粒子の粒界ポイドが加水分解物で埋められ、被膜の誘電率の低下が望めなくなる。したがって、上記加水分解物は、シリカ微粒子1重量部当たり10重量部未満、好ましくは1重量部未満とすることが望ましい。

そして、上記のようにシリカ微粒子と、アルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解物とを混合した後、約100℃以下、好ましくは80℃以下の温度で、また温度条件などにより変動するが、通常、0.5～5時間、好ましくは0.5～3時間加熱処理を行う。

このような処理を行うと、シリカ微粒子の少なくとも一部の表面にアルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解物が結合した、本発明の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液が得られる。

このような塗布液を用いて調製されたシリカ系被膜は優れた特性を有しており、例えば、このようにして得られたシリカ系被膜の窒素中450℃焼成後の被膜のFT-IRスペクトルにはOH基に起因するピークが、一週間の常温放置後にも測定されず、誘電率を高める重要要因である水分の再吸着は認められない。

なお、上記のような方法で塗布液を調製した後、さらにアルコキシシランまたはハロゲン化シラン加水分解物を塗布液に添加してもよい。この場合の加水分解物の量も上記のような範囲にあることが望ましい。

本発明に係るシリカ系被膜形成用塗布液中のイオン濃度は、1.0mmol/リットル未満、好ましくは0.5mmol/リットル以下とすることが望ましい。イオン濃度が1.0mmol/リットルを越すと、シリカ微粒子の表面反応性がイオンに影響され、シリカ微粒子の表面処理が不十分となり、被塗布面の平坦化

が低下することがある。また、被膜への水の再吸着が起こり易くなる。

さらに、塗布液中のイオン濃度を低くすることによって、上記のような問題が解決されるとともに、ボイド、ピンホールなどがほとんどなく、基材との密着性、機械的強度、耐薬品性、耐湿性、絶縁性が一層向上した被膜が得られる。

ここでいうイオン濃度とは、塗布液中の陽イオンおよび陰イオンの合計イオン濃度を意味し、次の方法で測定する。すなわち、陽イオン中の金属イオンは、原子吸光法で測定し、アンモニウムイオンおよび陰イオンはイオンクロマトグラフィー法で測定する。

このような低イオン濃度の塗布液は、その製造過程のいずれかの工程で、陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂による処理を行うことによって製造できる。たとえば、シリカ微粒子分散液の脱イオン処理を行ったのち、アルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解物とを混合する方法、両者を混合したのち脱イオン処理する方法などが挙げられる。

脱イオン処理は、陽イオン交換樹脂処理と陰イオン交換樹脂処理を別々に行ってよく、両者の混合樹脂で処理してもよい。

低誘電率シリカ系被膜付基材

本発明に係る被膜付基材は、上記のようにして得られた低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液を各種の基材の表面に塗布し、次いで加熱することによって得られる。

塗布法としては、スプレー法、スピンコート法、ディッピング法、ロールコーター法または転写法などの通常の塗布法を採用することができる。塗布後の加熱温度は、通常300～450℃、好ましくは350～400℃の範囲である。この加熱は、窒素などの不活性ガス雰囲気で行うことが好ましく、この結果比誘電率のより低い被膜が得られる。

上記のようにして基材上に塗布液を塗布、乾燥した後加熱すると、塗布液中の被膜形成成分の重合が進み硬化するが、加熱の過程で重合体の溶融粘度が低下すると、被膜のリフロー性が増し、得られる被膜の平坦性が向上する。本発明に係るシリカ系被膜形成用塗布液を用いて被膜を形成する場合、加熱によって重合体の溶融粘度の低下が起こり、400℃程度まで低粘度によるリフロー性を維持している。その結果、平坦性が一層向上した被膜が得られる。

このようにして形成される低誘電率シリカ系被膜の膜厚は、被膜を形成する基材、その目的等によって異なるが、たとえば半導体装置におけるシリコン基板上では通常1000～2500Å、多層配線層間絶縁膜の場合は、通常3000～5000Å程度である。

本発明に係る低誘電率シリカ系被膜付基材としては、具体的には半導体装置、液晶表示装置、位相シフト付フォトマスクなどが挙げられ、特に半導体装置においては、シリコン基板上、多層配線構造の配線層間、素子表面あるいはPN接合部分などに上記低誘電率被膜が形成される。

発明の効果

本発明に係るシリカ系被膜形成用塗布液によれば、比誘電率が3以下と低く、被塗布面との密着性、機械的強度、耐薬品性および耐クラック性などに優れた被膜を基材上に形成することができ、しかも被塗布面の凹凸面を高度に平坦化することができる。

すなわち、本発明に係るシリカ系被膜形成用塗布液を用いてシリカ系被膜を形成すると、被膜形成成分として含まれるシリカ微粒子の微粒子間の粒界ボイドにより被膜が多孔質となり、その結果従来のSOG膜などよりも誘電率の低い被膜が得られる。また、微粒子表面に結合したアルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解物が上記粒界ボイドへの水の再吸着を防止する効果を

有しており、さらにシリカ微粒子の高温熟成により微粒子自身の吸湿性も小さくなっていることから、得られる被膜は比誘電率の経時変化のない安定した低誘電率のものである。また、シリカ微粒子表面の残留有機基が少ないために耐熱性に優れた被膜である。さらに、シリカ微粒子のアンカー効果により、被塗布面との密着性も向上する。

本発明に係る低誘電率シリカ系被膜付基材は、比誘電率が3以下と低く、被塗布面との密着性、機械的強度、耐薬品性、耐クラック性および耐熱性などに優れた被膜を有しており、しかも被塗布面の凹凸面が高度に平坦化されている。さらに、比誘電率の経時変化が少なく、安定した被膜を有する基材である。

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

実施例 1～8

1. シリカ微粒子の調製

純水139.1gとメタノール169.9gの混合溶液を60℃に保持し、これにテトラエトキシシラン（エチルシリケート-28、多摩化学工業製）の水-メタノール溶液（重量比2/8の水/メタノール混合液2450gにテトラエトキシシランを532.5g加えたもの）2982.5gおよび0.25%のアンモニア水596.4gを同時に52時間かけて添加した。添加終了後、さらにこの温度で3時間熟成した。その後、限外濾過法で未反応のテトラエトキシシラン、メタノール、アンモニアを除去したのち、両性イオン交換樹脂（AG-501、Bio-Rad社製）で処理して、不純物イオン濃度を0.5mmol/リットルとし、平均粒径300Åのシリカ微粒子分散液（A）を得た。

上記の分散液（A）を、オートクレーブにより、300℃で3時間熟成し、平均粒径250Åのシリカ微粒子分散液（B）を得た。

純水 139.1 g とメタノール 140 g、エチレングリコール 29.9 g の混合溶液を用いた以外はシリカ微粒子分散液 (A) と同様の条件で調製したのち、オートクレーブで 300℃、3 時間熟成し、不純物イオン濃度 0.4 mmol/リットルの平均粒径 250 Å の多孔質シリカ系微粒子分散液 (C) を得た。

イオン濃度は、金属イオン濃度を原子吸光法で測定し、アンモニウムおよび陰イオンの濃度をイオンクロマトグラフィー法で測定した。

2. アルコキシシランおよびハロゲン化シランの加水分解物の調製

トリエトキシシラン 250 g をメチルイソブチルケトン 750 g に混合し、0.01 重量% の塩酸水溶液 1000 g を添加し、攪拌しながら 50℃ で 1 時間反応させた。静置後、上層のメチルイソブチルケトン溶液を分取し、加水分解物 (A) を得た。

トリクロロシランの加水分解物であるヒドロシルセスキオキサン (HSQ、ダウコーニング社製) をシリカ濃度 10 重量% になるようにメチルイソブチルケトンに溶解し、加水分解物 (B) を得た。

3. 被膜形成用塗布液の調製

上記のようにして得られたシリカ系微粒子分散液をロータリーエバポレーターで、水、アルコールを留去し、メチルイソブチルケトンと溶媒置換したものと、上記のようにして得られたアルコキシシランおよびハロゲン化シランの加水分解物とを所定の割合で混合し、50℃ で 1 時間加熱処理した。その後、ロータリーエバポレーターで再度メチルイソブチルケトンに溶媒置換して、加熱処理により生成するアルコールや水分を完全に除去して、シリカ濃度が 20 重量% である表 1 に示す被膜形成用塗布液 C-1 ~ C-8 を調製した。

4. シリカ系被膜付半導体装置

被膜形成用塗布液 C-1 ~ C-8 を、それぞれ最小 0.25 μ ルールの金属

配線が施された半導体基板上にスピコート法で塗布し、250℃で3分間乾燥した。その後、窒素中で450℃、30分間焼成してシリカ系被膜を形成した。これらのシリカ系被膜はいずれも5000Åであった。

さらにこれらの膜上に上層の金属配線を形成し、半導体装置を作成した。

このようにして得られたそれぞれの半導体装置のシリカ系被膜の平坦化特性、比誘電率を測定した。

比誘電率は、形成直後と1週間経過後の比誘電率を測定した。

これらの結果を表2に示す。

表2において、 ϵ_1 は被膜形成直後の窒素雰囲気焼成による比誘電率、 ϵ_2 は左記被膜の1週間経過後の比誘電率である。

なお、平坦性は被膜形成後の基材の断面をSEM型電子顕微鏡で観察し、比誘電率は水銀プローブ法で測定した。

比較例1～2

実施例1で得られた加水分解物(A)または(B)を、それぞれシリカ濃度20重量%に調整した塗布液を調製し、実施例2と同様にしてシリカ系被膜を形成したのち、同様の評価を行った。結果を表2に示す。

表2の結果から、本発明に係るシリカ系被膜形成用塗布液を用いて得られるシリカ系被膜は、比誘電率が小さく、平坦性に優れていることがわかる。さらに、高温焼成したシリカ微粒子を含む塗布液(C-3～C-8)を用いて形成された被膜は、1週間後でも比誘電率の変化がほとんどなく、耐湿性に優れていることがわかる。これに対して加水分解物(A)および(B)のみからなる塗布液を用いて得られるシリカ系被膜は耐湿性に劣っている。

表 1

塗布液	シリカ微粒子 (a)	加水分解物 (b)	重量比 (a/b)
C-1	A	A	8/2
C-2	A	B	8/2
C-3	B	A	8/2
C-4	B	B	8/2
C-5	B	A	9.5/5
C-6	B	B	9.5/5
C-7	C	A	7/3
C-8	C	B	7/3

表 2

	塗布液	平坦性	ϵ_1	ϵ_2
実施例 1	C-1	良	2.8	4.1
実施例 2	C-2	良	2.5	3.8
実施例 3	C-3	良	2.4	2.5
実施例 4	C-4	良	2.1	2.2
実施例 5	C-5	良	2.3	2.4
実施例 6	C-6	良	2.0	2.1
実施例 7	C-7	良	2.6	2.8
実施例 8	C-8	良	2.2	2.4
比較例 1	(A)	良	2.9	7.0
比較例 2	(B)	良	2.8	5.8

請求の範囲

1. シリカ微粒子と、下記一般式 [I] で示されるアルコキシシランおよび／または下記一般式 [II] で示されるハロゲン化シランまたはこれらの加水分解物との反応物を含有することを特徴とする低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液。



(Xは、H、F、炭素数1～8のアルキル基、アリール基またはビニル基であり、Rは、H、炭素数1～8のアルキル基、アリール基またはビニル基であり、X'はハロゲン原子である。また、nは0～3の整数である。)

2. シリカ微粒子が、前記一般式 [I] で示されるアルコキシシランの1種または2種以上を加水分解して得られたもの、または加水分解後熟成して得られたものであることを特徴とする請求項1記載の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液。

3. 前記の加水分解温度、または熟成温度が180℃以上であることを特徴とする請求項2記載の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液。

4. シリカ系被膜形成用塗布液中のイオン濃度が1mmol/リットル未満であることを特徴とする請求項1ないし3記載の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液。

5. 請求項1ないし4に記載の塗布液を用いて形成された低誘電率シリカ系被膜を有することを特徴とする基材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00943

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. C16 C09D183/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. C16 C09D183/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 7-66188, A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), March 10, 1995 (10. 03. 95), Claim; page 2, column 2, lines 33 to 39; page 3, column 4, line 17 to page 4, column 6, line 20 (Family: none)	1 - 5
X	JP, 3-263476, A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), November 22, 1991 (22. 11. 91), Claim; page 2, upper right column, line 15 to page 3, lower right column, line 19 (Family: none)	1 - 5
P	JP, 8-283661, A (Nippon Soda Co., Ltd.), October 29, 1996 (29. 10. 96), Claim; page 2, column 2, line 22 to page 3, column 3, line 38 (Family: none)	1, 5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

June 3, 1997 (03. 06. 97)

Date of mailing of the international search report

June 17, 1997 (17. 06. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

WEST

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C09D183/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C09D183/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 7-66188, A (触媒化成工業株式会社) 10. 3月. 1995 (10. 03. 95), 特許請求の範囲, 第2頁第2欄第33 行-第39行, 第3頁第4欄第17行-第4頁第6欄第20行 (ファミリーなし)	1-5
X	J P, 3-263476, A (触媒化成工業株式会社) 22. 11月. 1991 (22. 11. 91), 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第1 5行-第3頁右下欄第19行 (ファミリーなし)	1-5
P	J P, 8-283661, A (日本曹達株式会社) 29. 10月. 1996 (29. 10. 96), 特許請求の範囲, 第2頁第2欄第2 2行-第3頁第3欄第38行 (ファミリーなし)	1, 5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般の技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 06. 97

国際調査報告の発送日

17.06.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮坂 初男

4 J 7729

電話番号 03-3581-1101 内線 3459